04.10.2004

PATENT OFFICE

JP04/14248

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年11月 4 日

REC'D 26 NOV 2004

WIFO

出 Application Number:

特願2003-374239

[ST. 10/C]:

[JP2003-374239]

出 願 人

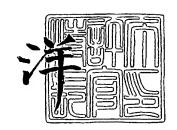
内山 幸助

Applicant(s):

1: : 1: 特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office

2004年11月12日





PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

```
特許願
【書類名】
【整理番号】
              P03Y000221
              平成15年11月 4日
【提出日】
              特許庁長官 殿
【あて先】
【発明者】
              京都府長岡京市神足下八ノ坪33-1
  【住所又は居所】
              内山 幸助
  【氏名】
【特許出願人】
              303054157
  【識別番号】
              内山 幸助
   【氏名又は名称】
【代理人】
              100068032
   【識別番号】
   【弁理士】
   【氏名又は名称】
               武石 靖彦
               (075)241-0880
   【電話番号】
   【ファクシミリ番号】 (075)255-2677
【選任した代理人】
               100080333
   【識別番号】
   【弁理士】
   【氏名又は名称】
               村田 紀子
               (075)241-0880
   【電話番号】
   【ファクシミリ番号】 (075)255-2677
【選任した代理人】
   【識別番号】
               100115222
   【弁理士】
               徳岡 修二
   【氏名又は名称】
               (075)241-0880
   【電話番号】
                (075) 255-2677
   【ファクシミリ番号】
【手数料の表示】
   【予納台帳番号】
               039273
               21,000円
   【納付金額】
【提出物件の目録】
   【物件名】
               特許請求の範囲 1
               図面 1
   【物件名】
               明細書 1
   【物件名】
               要約書 1
   【物件名】
```

0314577

【包括委任状番号】



【請求項1】

物質を、連続して炭酸ガスと共に圧縮して臨界状態の流体として、加工するためのスクリュー式加工装置であって、原料供給部の押出スクリューに続いて、同スクリューのシャフトを細くし、スクリュー羽根間の空隙容積を増した減圧部を設け、この減圧部に炭酸ガスを導入し、更に、この減圧部の後に再びシャフトを太くし、羽根の間隔を狭くしたスクリューからなる圧縮部を位置させ、その後、シャフトの太さをバレル内周と実質的に同一とし、当該シャフトの表面又は周囲にオリフィスを設けたオリフィス部を設けたことを特徴とする装置。

【請求項2】

前記オリフィス通過物質の最大流速が10から1500cm/秒であることを特徴とする 請求項1の装置。

【請求項3】

前記原料供給が、メインスクリューとサブスクリューの回転比が1:2で、隣り合うパドルの配置が60度差以上、180度差以下である2軸スクリューからなることを特徴とする請求項1又は2の装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】スクリュー式加工装置

【技術分野】

[0001]

本発明は、物質を炭酸ガスと共に圧縮して臨界状態の流体として、すなわち炭酸ガス超 臨界または亜臨界下で、分解、抽出または化学合成等の加工をするための装置に関する。

【背景技術】

[0002]

超臨界炭酸ガスを利用した物質抽出、物質分解、化学合成は既に数多く提案され、特に抽出の分野では実用化がなされている。

[0003]

例えば、特許文献1には、液状食品や液状薬品を超臨界流体または亜臨界流体を使用して酵素失活、殺菌、脱臭、抽出処理等をする連続処理方法において、炭酸ガスを作動媒体とする圧縮機の吸入工程または圧縮工程に液状原料を注入して炭酸ガスとともに圧縮させ、二酸化炭素と液状原料とを直接接触させ臨界状態の高圧気液混合流体を形成させる圧縮工程と、臨界状態にある高圧の気液混合流体より高圧炭酸ガスと液状物質を溶かしこんだ高圧炭酸ガスとに分離する液ーガス分離工程と、分離された液状物質を溶かしこんだ高圧炭酸ガスを急速に減圧して臨界解除による低温炭酸ガスの排出と酵素失活処理や低温殺菌処理やフレーバ抽出処理を行なう減圧工程を使用することが提案されている。

[0004]

この提案では、原料液体をポンプにより圧縮機に供給し、さらに分離機で超臨界条件を 達成するため、多数の装置が必要であり、設備投資が過大となり、経済的に好ましくない 。また、作用条件が低温に限定され、適用範囲が狭くなる欠点もある。

[0005]

また、特許文献2では、回収ポリエステル製品をフレーク状に破砕し、洗浄し、前工程用スクリュー式混練押出機において、水分を脱揮乾燥し、改質剤および触媒を添加して改質反応させ、さらに後工程用スクリュー式押出機により超臨界流体を添加しつつ発泡押出しするという回収ポリエステル製品の再資源化方法および装置が提案されている。

[0006]

この提案ではスクリュー押出機が使用されているが、前工程で改質反応がなされ、後工程で超臨界炭酸ガスが注入されることにより発泡製品が製造されるとするもので、超臨界炭酸ガス中における反応は存在しない。

[0007]

特許文献3には、芳香族多価アルコールから多価アルコール芳香族カルボン酸を選択的に生成する能力を有する、生物の組織、細胞、微生物又はそれらの処理物を、炭酸イオン及び/又は炭酸ガス存在下で芳香族多価アルコールと接触させる多価アルコール芳香族カルボン酸の製造方法が提案されている。

[0008]

この提案では反応条件が超臨界炭酸ガスの領域も包含し、反応が超臨界炭酸ガス下でも よいとのみ記載されているが、具体的な製造方法の記載は全くなく、実施例としては常圧 下の反応のみが記載されている。

【特許文献1】特開2002-204942号公報

【特許文献2】特開2000-264998号公報

【特許文献3】特開2001-46093号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0009]

本発明は、超臨界または亜臨界下炭酸ガスを利用して、物質の分解、混合または抽出等の加工を操作性よく実施できる装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

[0010]

本発明では、加工工程を全て一連のスクリューを利用して実施可能とすることにより、前記課題を解決した。

即ち、本発明の装置は、物質を、連続して炭酸ガスと共に圧縮して臨界状態の流体として、加工するためのスクリュー式加工装置であって、原料供給部の押出スクリューに続いて、同スクリューのシャフトを細くし、スクリュー羽根(又はねじ山)間の空隙容積を増した減圧部を設け、この減圧部に炭酸ガスを導入し、更に、この減圧部の後に再びシャフトを太くし、羽根の間隔を狭くしたスクリューからなる圧縮部を位置させ、その後、シャフトの太さをバレル内周と実質的に同一とし、当該シャフトの表面又は周囲にオリフィスを設けたことを特徴とする。

かかる本発明の装置では、原料物質が連続的に一連のスクリュー上で加工できるものであり、前記圧縮部及び前記オリフィスを通過することにより、超臨界または亜臨界炭酸ガスの作用を効率よく受けることができる。

なお、この装置は、オリフィス通過物質の最大流速を10から1500cm/秒であるように設計されるのがよい。

また、原料供給部のスクリューを、メインスクリューとサブスクリューの回転比が1:2で、隣り合うパドルの配置が60度差以上、180度差以下である2軸スクリューとすることにより、従来、スクリュー供給し難いような低粘度原料も効率よく圧縮供給可能となる。この場合、順テーパーのメインスクリューに低粘度原料をも圧縮供給できる逆テーパーで逆回転するサブスクリューを設けた2軸スクリューとするのがよい。

【発明の効果】

[0011]

本発明の装置は、超臨界または亜臨界炭酸ガス下、物質の分解、混合または抽出などを連続し、広範囲の作用条件で実施することができる汎用化学装置であり、工程が多岐に渡らないため設備が廉価で経済的に優れている。また、原料供給装置を特殊構造 2 軸スクリューとすることにより、液状の原料も供給混合することができ、デンプン水系のようにダイラタンシーを起こす原料も周速の異なるパドルで供給することができ汎用性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

[0012]

本発明の装置を図面に従って説明する。本発明の装置は、原料供給部Xの押出スクリュー(圧縮部C)に続いて、同スクリューのシャフトを細くし、スクリュー羽根間の空隙容積を増した炭酸ガス供給部Yのスクリュー(減圧部E)が存在し、その後に再びシャフトを太くし、羽根の間隔を狭くしたスクリュー(圧縮部F)を位置させ、その後、シャフトの太さをバレル内周と実質的に同一とし、当該シャフトの表面や周囲にオリフィス17の存在するオリフィス部Lを設けたことに特徴を有するものであり、ホッパー5から原料供給部Xに投入された物質は、圧縮部Cのスクリューで圧縮されながら炭酸ガス供給部Yに連続的に供給され、急激に容積が変化し減圧される減圧部Eのスクリューで、ノズル9から導入される炭酸ガスの作用を受けながら、続く圧縮部Fのスクリューに送られる。

[0013]

炭酸ガスと共に物質は、炭酸ガス供給部Yすなわち減圧部Eから、圧縮部Fに送られ、 超臨界または亜臨界炭酸ガスの圧力条件下又はそれに近い条件下に置かれるが、更に、オ リフィス部Lで、確実に、超臨界または亜臨界炭酸ガスの圧力条件下に物質を置くことが でき、物質の分解、混合または抽出等の加工を確実なものとすることが可能となる。

[0014]

オリフィス17の形状は、特に限定されるものではなく、シャフト表面に設けた螺旋状または直線状の溝、バレルとシャフトの間の微小間隙、一般的な絞りオリフィスなどのいずれでもよいが、オリフィス17を超臨界または亜臨界炭酸ガス下の物質が通過する最大流速(オリフィス最小断面積と押し出し量により規定される)が10から1500cm/秒であるように設計されるのがよい。

[0015]

かかる本発明の装置では、原料供給部Xを1軸スクリューとしても2軸スクリューとしてもよいが、図1に示すような2軸スクリューとすることにより、粘度の小さい物質も非常に効率よく原料供給することが可能となる。

[0016]

この2軸スクリューは、メインスクリュー1とサブスクリュー2の回転比が1:2であり、隣り合うパドル23、24の配置を60度差以上、180度差以下であるように設計したものである。

[0017]

すなわち、メインスクリュー1とサブスクリュー2の回転数は、メイン歯車3とサブ歯車4の歯数を2:1にすることにより、サブスクリュー2がメインスクリュー1の2倍の速度で逆方向に回転し、メインスクリュー1の溝の原料物質を周速の異なる逆回転のサブスクリュー2のパドル24により効率良く掻き落し、斑なく供給できることとなるのである。なお、サブスクリュー2の圧縮部Dのテーパーは先に行くほど細くなる逆テーパーにする構成により、粘度の著しく小さい液状の原料もメインスクリュー1により供給可能となる。

[0018]

メインスクリュー1とサブスクリュー2の回転速度比が2である場合、パドル23と24の配置を、60度差以上、180度差以下に限定すると、メインスクリュー1のパドル部Aとサブスクリュー2のパドル部Bの回転によりパドル同士が衝突するのを避けることができる。中でも120度差または144度差がスクリュー加工上実用的で好ましい。これ以外の周期で配置するとスクリュー加工が複雑となる。

[0019]

図5はパドル配置の角度差が120度の例であり、サブスクリュー2が一回転し、メインスクリュー1が半回転したときの、パドル23と24の相対位置関係が24aから24bに移動したことを示す。このように120度という角度差でパドル同士の衝突が避けられるのである。

[0020]

サブスクリュー2の逆テーパー部の圧縮比は0.9から0.5が好ましい。また、原料物質をスクリューの溝に充満し、供給するためメインスクリュー1における圧縮比は1から3であるのが好ましい。サブスクリュー2の圧縮部Dでは、ピッチが倍の溝により1軸スクリューに原料物質が充満される。この充満された原料物質によりメインスクリュー1に炭酸ガスが逆流することを防止できる。なお、減圧部Eのバレル8には冷却管10を装着し、炭酸ガス供給部Yにおける温度が過大しないようにしてもよい。

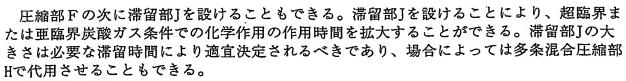
[0021]

炭酸ガス供給部 Y は一般的なベント部と同様に、溝の深さを大きくし、圧縮比を 0.7 から 0.3 と減圧し、圧力を 50 K P a から 100 K P a に保ち、炭酸ガスの供給を行いやすくすることが好ましい。炭酸ガスは配合量により異なるが、ボンベ、圧力調節弁、流量計を経て炭酸ガスノズル 9 より、供給される。

[0022]

炭酸ガス供給部 Y(減圧部E)に次いで、混合圧縮部Fが設けられるが、この圧縮部 Fには、更にスクリューの溝の深さを周期的に変化させる混合せん断部Gを設け、原料物質にせん断力を加えることもできる。また、この構造により、シール効果がもたらされ、超臨界または亜臨界炭酸ガスの圧力条件をより確実に得ることができる。圧縮部Fの圧縮比は2から4が好ましい。更に、多条混合圧縮部Hを設け、混合効果をより向上するために原料の一部を逆流させ、ダブリングするようにしてもよい。スクリューの溝を2条から4条溝にし、部分的な切り欠き部から原料を隣の溝に部分的に移すことにより、せん弾力を余り加えずにダブリング混合させると同時にシールすることができる。ダブリング効果は切り欠き頻度と溝条数により、指数的に増加させることができる。

[0023]



[0024]

滞留部Jの次に適当なクリアランスのブッシング16と交換可能な8本ローラー部Kを設け、原料中の超臨界または亜臨界炭酸ガス化学作用、およびせん断力により破砕できなかった粒を破砕し、オリフィス17の詰まりを防止できるようにしてもよい。

[0025]

オリフィス部Lの次はすぐに取り出し口であっても良い。メインスクリュー1の取り出し部分を逆テーパーにすることにより圧力を徐々に減圧し、常圧になってから取り出すこともできる。また、この部分のバレルに冷却管を組み込み、取り出しやすい温度に冷却するようにしてもよい。

[0026]

また、オリフィス部Lの次に減圧部Mを設け、ベント孔18から加工した物質を常圧または真空ポンプ吸引孔19により減圧下に取り出し、蒸発せん熱により急激に冷却し、取り出すこともできる。場合によってはこの段階で脱水反応または脱水縮合を行うこともできる。

[0027]

取り出し口はダイス21を一般的に用いる。ダイス21のダイス孔22形状は次の工程により、適宜選択される。たとえば次の工程がフィルムまたはシート製作であればダイス孔22の形状はスリット形状とし、連続してフィルムやシートの製造を可能とすることができる。また、次の工程が不連続であれば、加工物質を索状に取り出し、カッターにより裁断しペレットを製造したり、シート状に押し出し、角ペレットを製造したり、ホットカッターにより丸ペレットを製造したりすることもできる。場合によっては液状で取り出すこともできる。

[0028]

超臨界または亜臨界炭酸ガス化学作用は例えば加水分解、アルコリシス、酵素分解などの化学分解、表面処理を行っていない微細粒子の混合、液体とポリマーの混合、相溶化剤を用いない不溶性ポリマー混合などの混合、溶剤抽出、水蒸気抽出などの化学作用が挙げられる。触媒、副原料などは原料供給部から適宜定量的に供給されても良く、低圧炭酸ガス供給部から定量的に供給されても良い。

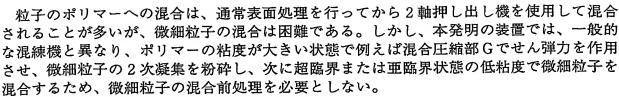
[0029]

加水分解は、例えばデンプン、ケナフ、バカス、セルロース、蛋白質、脂肪などを原料とし、多糖類、オリゴ糖、単糖類、アミノ酸、アルコールなどに分解する。触媒として糖類には酸、蛋白質にはアルカリまたはアミラーゼ、ペプチターゼ、リパーゼなどの酵素を使用する。炭酸ガスの超臨界条件は31%、7MPaであるが触媒として酵素を使用する際には酵素が失活しない温度範囲例えば35から40%、7MPa以上の条件で作用させることが好ましい。酸またはアルカリを触媒として使用する際には温度を高くするほうが反応効率は上がり、生産性を向上することができ好ましい。

[0030]

アルコリシスは、例えば通称ペットボトルを回収し、粉砕したフレークを本発明の化学作用装置にフレークとメタノールを供給し、ポリエチレンテレフタレートをメタノールによりアルコリシスし、テレフタール酸メチルエステルとして回収することができる。精留し不純物を除去した後、テレフタール酸メチルを再度重合することにより、ポリエチレンテレフタレートを製造することができる。また、メタノールの代わりにエチレンジオールを使用し、ビスヒドロキシエチレンテレフタレートとして回収し、同様にしてポリエチレンテレフタレートを製造することができる。アルコリシスの温度を高くするほうが反応効率は上がり、生産性を向上することができ好ましい。

[0031]



[0032]

液体とポリマーを混合する際に、一般的には混練2軸押し出し機を使用することが多いが、ポリマーを溶融した状態で適当なベント孔から液体を添加する方法が取られる。しかし、2軸押し出し機は構造上、滞留時間が非常に長く、品種切り替え時の洗浄に切り替え時間が長時間を必要とし、経済的に不利であったが、本発明の装置は原料供給部受け構造物6、7の取り外しが容易で洗浄が簡単にでき、またメインスクリュー1が1軸であるため、滞留時間が短く、品種切り替えに有利である。なお、この例では、受け構造物6、7には棒ヒーター11が取付けられている。また、バレル表面には、適宜バンドヒーター12、13を取付けても良い。

[0033]

抽出は例えばオレンジ皮をそのまま原料として本発明の化学作用装置に供給し、オレンジ皮からリモネンを抽出することができる。抽出温度をリモネンの沸点近傍まで高くするほうが抽出効率は上がり、生産性を向上することができ好ましい。抽出した粗リモネンは精留し、純度を向上し、使用される。

【実施例1】

[0034]

この例では、図1から4に示す一連のスクリューからなる本発明の装置(メインスクリュー1およびサプスクリュー2の径は50mm、パドル角度差120度)を使用した。 水分量約10重量%以下に予備乾燥し、約3mm長さにカットしたケナフチップを主原

料とし、ホッパー5から50kg/時間で供給し、炭酸ガスノズル9から5KPaの炭酸ガスを原料比0.05重量%で注入した。滞留部Jの温度200 $\mathbb C$ 、圧力12.9MPaの超臨界炭酸ガス条件下、滞留部Jの滞留時間6秒で分解し、低分子量化し、1mm径1個のオリフィス17を通過させた。オリフィス通過速度は1274cm/秒であった。

[0035]

オリフィス17を出た後、ベント孔18から水封真空ポンプで減圧、脱水を急激に行い、低分子化したケナフを、縮重合により分子量を増加させた。圧縮部Nで1MPaまで加圧した後、直径1mmの円形ダイス孔から押し出し、ホットカッターにより熱可塑性丸ペレットを製造した。この熱可塑性ペレットはケナフ不織布の接着剤として使用できた。

[0036]

0.8mm径のオリフィス17を使用すると、オリフィス通過速度が1990cm/秒に上がるまでに、低圧炭酸ガス供給部Yから炭酸ガスの供給が困難となった。止むなく、メインスクリュー1の回転数を低下し、運転する必要が生じ、生産性が著しく低下した。

【実施例2】

[0037]

実施例1で使用した本発明の装置のローラー受け15をクリアランス0.5 mmのブッシング16に取替え、ダイス孔22を直径20mm1個のダイス21に変更し、水中カッターを使用した。原料にスチレン・プタジエン・スチレンブロックコポリマーの直径30mmのペレット、副原料に常温液状ワックスを重量比70:30で使用し、原料供給部Xから50kg/時間で供給した。原料の食い込み状態は良好で、ワックスの逆流はなかった。

[0038]

滞留部 J の温度 1 5 0 ℃、圧力 2. 3 M P a の亜臨界炭酸ガス条件下、滞留部 J の滞留時間 6 秒で混合した。オリフィス通過速度は 1 7. 7 c m/秒であった。得られた混合ペレットの切片を切り出し、位相差光学顕微鏡で観察した結果、ワックスの分布は 1 ミクロン以下に微細に分散していることを確認できた。



引き続き原料と副原料の配合比率を60:40に変更し、1分ごとにサンプリングし、 液体クロマトグラフで比率を定量し、配合比率が切り替わるまでの時間を測定した。12 分後には混合ペレットの配合比率が所定の比率に切り替わることが確認できた。

【実施例3】

[0040]

実施例1で使用した本発明の装置のダイス21を外して使用した。原料オレンジの皮をそのまま使用し、リモネンの抽出を行った。滞留部Jの温度130 $^{\circ}$ 、圧力3.9MPaの亜臨界炭酸ガス条件下、滞留部Jの滞留時間6秒で抽出し、1mm径12個のオリフィス17を通過させた。オリフィス通過速度は101cm/秒であった。ベント孔18で吸引は行わずオリフィス17から減圧部Mに移行する際の断熱膨張で冷却し、抽出混合物を取り出した。

[0041]

抽出混合物を絞り機に掛け、絞り液を精留しリモネンを精製した。精製したリモネンの収率は原料オレンジ皮に含まれるリモネンの89重量%と高い値を示した。

[0042]

1 mmクリアランスのブッシング16に取り替えるとオリフィス通過速度は9cm/秒になり、圧力が1MPa未満になり、リモネンの収率は64重量%に低下した。

【図面の簡単な説明】

[0043]

- 【図1】本発明の一例における原料供給部および低圧炭酸ガス供給部を示す概略図
- 【図2】図1の例の圧縮部を示す概略図
- 【図3】図1の例の超臨界または亜臨界化学作用部およびオリフィス部の概略図
- 【図4】図1の例の取り出し部の概略図
- 【図 5 】図 1 の例のメインスクリューおよびサブスクリューのパドル配置を示すグラフ

【符号の説明】

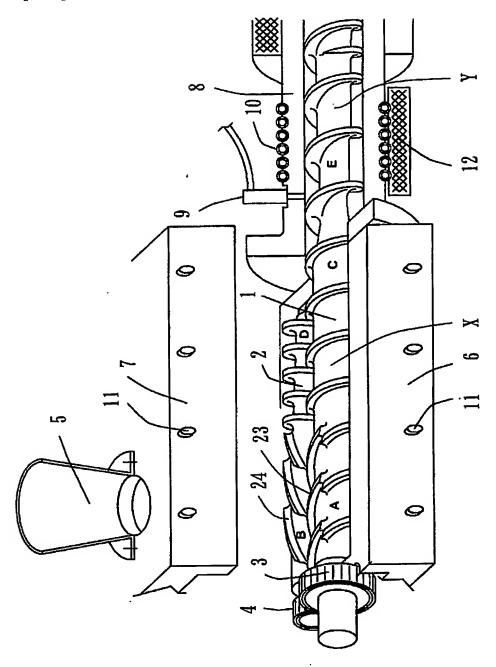
[0044]

- 1 メインスクリュー
- 2 サブスクリュー
- 3 メイン歯車
- 4 サブ歯車
- 5 ホッパー
- 6 受け構造物
- 7 受け構造部
- 8 バレル
- 9 炭酸ガスノズル
- 10 冷却管
- 11 棒ヒーター
- 12 バンドヒーター
- 13 バンドヒーター
- 14 ローラー
- 15 ローラー受け
- 16 ブッシング
- 17 オリフィス
- 18 ベント孔
- 19 真空ポンプ吸引孔
- 20 ベント孔蓋
- 21 ダイス
- 22 ダイス孔

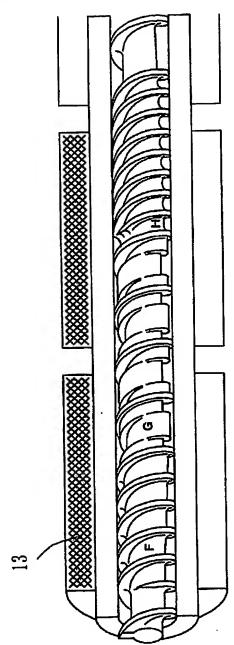
- 23 メインスクリュー・パドル
- 24 サブスクリュー・パドル
- X· 原料供給部
- Y 炭酸ガス供給部
- A パドル部
- B パドル部
- C 圧縮部
- D 圧縮部
- E 減圧部
- F 圧縮部
- G 混合・せん断部
- H 混合圧縮部
- J 滞留部
- K ローラー部
- L オリフィス部
- M 減圧部
- N 圧縮部
- P スクリュー先端部



【書類名】図面 【図1】

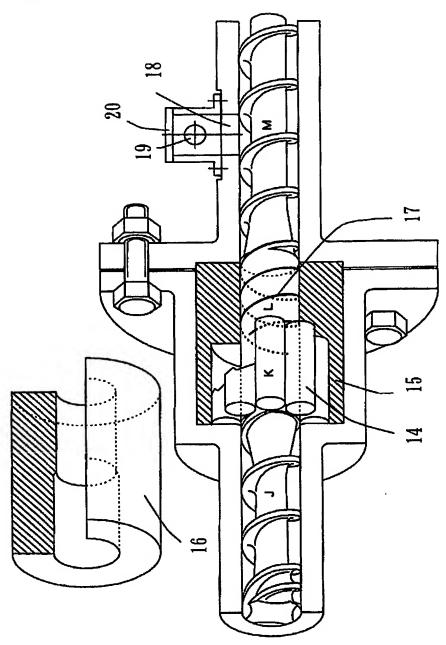


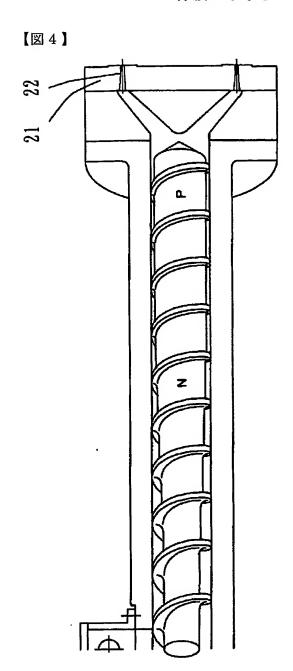






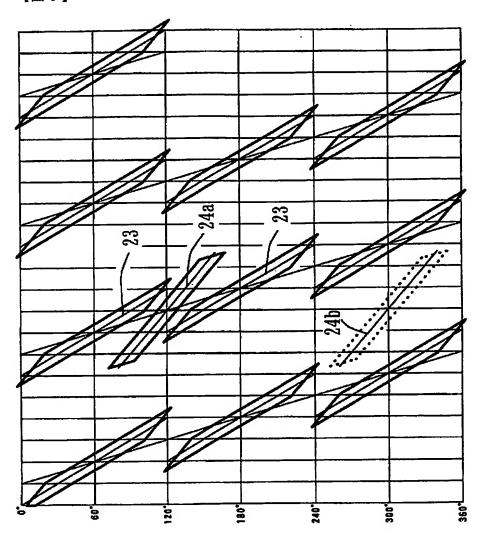








【図5】





【書類名】要約書

【要約】

【課題】物質を、超臨界または亜臨界炭酸ガス下で、作業性よく、分解、混合、抽出等、加工できる装置を提供する。

【解決手段】スクリュー式加工装置で、原料供給部 Xの押出スクリューに続いて、同スクリューのシャフトを細くし、スクリュー羽根間の空隙容積を増した減圧部 E を設け、この減圧部 E に炭酸ガスを導入し、更に、この減圧部 E の後に再びシャフトを太くし、羽根の間隔を狭くしたスクリューからなる圧縮部 F を位置させ、その後、シャフトの太さをバレル内周と実質的に同一とし、当該シャフトの表面又は周囲にオリフィス 1 7 を設けたオリフィス部 L を設ける。なお、前記オリフィス通過物質の最大流速が 1 0 から 1 5 0 0 c m / 秒となるように設計するのが好ましく、また、原料供給部 X は、メインスクリュー 1 とサブスクリュー 2 の回転比が 1 : 2 で、隣り合うパドル 2 3 、 2 4 の配置が 6 0 度差以上、180度差以下である 2 軸スクリューとするのがよい。

【選択図】図1



特願2003-374239

出願人履歴情報

識別番号

[303054157]

1. 変更年月日

2003年 9月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府長岡京市神足下八ノ坪33-1

氏 名 内山 幸助